

BEST AVAILABLE COPY

⑥日本国特許庁(JP)

①特許出願公表

②公表特許公報(A)

平4-502900

③公表 平成4年(1992)5月28日

④Int.Cl.
C 04 B 35/16
C 03 B 5/43

識別記号

序内整理番号
B 3924-4G
7821-4G

審査請求 来請求
予備審査請求 未請求

部門(区分) 3(1)

(全11頁)

⑤発明の名称 耐衝撃抵抗性の向上したジルコン耐火物

⑥特許 平2-512555

⑦出願日 平2(1990)8月30日

⑧細説文提出日 平3(1991)5月8日

⑨国際出願 PCT/US90/04940

⑩国際公開番号 WO91/03439

⑪国際公開日 平3(1991)3月21日

優先権主張 ⑫1989年9月8日米国(US)⑬404,819

⑭発明者 ウエンバーグ、トマス・ミルトン アメリカ合衆国 インディアナ 47130 ジエファーソンビル、ランキル ドライブ 1303

⑮出願人 コーハート リフラクトリーズ アメリカ合衆国 ケンタッキー 40201 ルーイビル、ウェストコーポレーション リー ストリート 1600

⑯代理人 弁理士 山本秀策

⑰指定国 A T(広域特許), B E(広域特許), C H(広域特許), D E, D E(広域特許), D K(広域特許), E S(広域特許), F R(広域特許), G B, G B(広域特許), I T(広域特許), J P, L U(広域特許), N L(広域特許), S E(広域特許)

最終頁に続く

特許請求の範囲

1. 耐火組成物であり、

少なくとも約30質量パーセントのZrSiO₄と、

該組成物中には均一に分散し少なくとも約1質量パーセントの粒状のジルコニアと、を含む耐火組成物。

2. 前記ZrSiO₄がジルコン粒の形状である請求項1に記載の耐火組成物。

3. 約25質量パーセント以下の粒状のジルコニアを含む請求項1に記載の耐火組成物。

4. 約15質量パーセント以上のジルコン粒團を含む請求項1に記載の耐火組成物。

5. 約20質量パーセント以上のジルコン粒團と、約10質量パーセント以下のジルコニア粒子とを含む請求項1に記載の耐火組成物。

6. ジルコン粒成長促進組成物をさらに含む請求項1に記載の耐火組成物。

7. 前記ジルコン粒成長促進組成物が、本質的には、前記耐火組成物の質量の約3質量パーセント以下を占めるテクニカルからなる請求項1に記載の耐火組成物。

8. ジルコン粒成長促進組成物をさらに含む請求項2に記載の耐火組成物。

9. 前記ジルコン粒成長促進組成物が、本質的には、前記耐火組成物の質量の約3質量パーセント以下を占めるテクニカルからなる請求項6に記載の耐火組成物。

10. ジルコン粒成長促進組成物をさらに含む請求項5に記載の耐火組成物。

11. 前記ジルコン粒成長促進組成物が、本質的には、前記耐火組成物の質量の約2質量パーセント以下を占めるテクニカルからなる請求項10に記載の耐火組成物。

12. 前記ZrSiO₄の半分以上は平均サイズが約10ミクロン以下のジルコン粒子として存在する請求項2に記載の耐火組成物。

13. 本質的にはジルコン粒團と、前記耐火組成物中にほぼ均一に分布するジルコニア粒子と、該耐火組成物中にはほぼ均一に分布するジルコン粒成長促進組成物とからなる請求項2に記載の耐火組成物。

14. 少なくとも約30質量パーセントの粒状のZrSiO₄と、少なくとも約1質量パーセントの粒状のジルコニアとを含む焼結可能な成分を混合した素地組成物を一定の形状に形成する工程と、

該素地組成物形状を一貫して少なくとも約1400°Cの温度に加熱することにより、該組成物を焼結する工程と、

を含む、無酸素焼結に対する抵抗性の向上した高密度のジルコン耐火物を調製する方法。

15. 請求項15に記載した方法により形成される前記焼結耐火物形状。

16. 燃焼焼結可能な組成物がさらにジルコン粒成長促進組成物を含み、また前記ZrSiO₄の半分以上が平均粒子サイズが

明細書

熱衝撃抵抗性の向上した

ソルコン耐火物

発明の分野

本発明はソルコン(2rSiO₄)耐火物に関する。詳しくは、高いガラス耐食性を維持または提供する一方で、熱衝撃抵抗性に対する抵抗性が向上した、気孔率の低いソルコン耐火物に関する。

発明の背景

ソルコン耐火物体は、耐食性に優れた材質であるため、ガラス製造において利用されることが多い。

一般に、この耐火物のガラス耐食性を高めるには、ソルコンの密度および融度を高くすることにより、気孔をなくして溶融ガラスまたはメカジの浸入を防ぎ、またソルコンに比べガラス耐食性が低い他の耐火物成分を抑制する。気孔およびソルコン以外の成分は、強度および/または耐久が劣る潜在的な過所となる。

ソルコンの高密度化は、ソルコン(2rSiO₄)と、チタニア(TiO₂)、酸化鉄(Fe₂O₃)および/またはその他のソルコン強度成長促進物との複合物を形成することにより得られている。約1500°Cから約1600°Cの十分に高い温度で焼成すると、僅々のソルコン結晶のあるものは他のソルコン結晶を吸収し

約10ミクロン以下のソルコンにより提供される請求項1-4に記載の方法。

17. 請求項16に記載した方法により形成される前記焼結耐火物形状。

18. 前記結合可燃組成物の前記ソルコン粒子が加熱中に成長する請求項17に記載の焼結耐火物形状。

19. 前記焼結可燃組成物が、本質的には約15から35質量パーセントの2rSiO₄と、1から35質量パーセントの粒状のソルコンニアと、必要であれば約2質量パーセントまでのソルコン結晶促進組成物とかなる請求項1-4に記載の方法。

20. 請求項19に記載した方法により形成される前記焼結耐火物形状。

21. 溶融ガラスまたはアルカリ蒸気との接触のため配置された焼結耐火組成物形状を含むガラス溶融炉であり、該形状物の焼結火候成形は少なくとも約50質量パーセントの2rSiO₄と、該組成物中にはほぼ均一に分散した粒状形状物の約1质量パーセントの粒状ソルコンニアを含むガラス溶融炉。

でサイズが大きくなるが、一方、該物質のかさ密質および気孔率は減少し、かさ密度は増大する。チタニアなどの高密度化剤を使用せず焼成した純粋のソルコン耐火物では、最大かさ密度は約245 lb/in³にすぎないが、高密度化剤としてチタニアを使用すると、270 lb/in³以上のかさ密度が得られている。

また、ソルコンの高密度化は、含有するチタニアの量に匹敵するようである。最高密度のソルコンを得るには、僅か約0.6または0.7質量パーセントのチタニアで十分でありある。しかし、理論上の均一分布は実際には達成不可能であるため、最高密度を得るには、通常は約1質量パーセントがソルコンに添加される。約0.1質量パーセントのチタニアを添加することで、幾つかの高密度化を実現することができる。余剰のチタニアは粒状で残留するか、金属チタニウムに還元するか、または恐らく焼結中に揮発し得る他の化合物と化合する。

「焼結可燃成分」という用語は、焼結後何らかの形態で耐火物中に残存する焼結可燃なミックスまたは燃焼形状の、金属、金属酸化物、ガラスおよびその他の物質を指すために用いる。これらは、焼結工程前または焼結工程中に組成物から揮発するか燃焼される、または燃失する(液化して液体となる)水、揮発性物質および可燃性物質から区別される。「耐火物成分」という用語は、焼結後、耐火物中に残存している形態での「焼結可燃成分」を指すために用いられる。

耐食性を高めるためにソルコンを精化および高密度化すると、通常は、熱衝撃抵抗性に対する抵抗性が低下する。熱衝撃抵抗性とは、急激なおよび/または猛烈な温度変化により生じる割れ、ひび割れおよび/または破裂などの物理的損傷である。

通常は、高密度のセラミック様の熱衝撃抵抗性に対する抵抗性は様々な手段、特に粗粒化を使用することにより、ある程度までは向上させることができる。他の手段としては、気孔(透气孔または孤立気孔)率を高めること、粒子密度を不均質にすること、またはマトリックスの基本物質を化学変化させて別の物質との固溶体を形成することがある。

高密度化ソルコンの熱衝撃抵抗性への抵抗性を高めるためにには、現在のところ、粗粒化ならびに高密度化ソルコングローブ(反応前のソルコン)が添加されている。高密度ソルコンのブロックはこのようにして形成され、ガラス炉で、またはガラス炉に周連して、例えば、板のライニングや、グラスファイバーを形成するために使用されるブリチナブッシング用の耐火チャレンネルおよび保持装置などの、その他のガラスおよびスラグ接触部などへ適用されている。このようなソルコン耐火物は、特に長機種(E)ガラスファイバー、オク珪藻土(例えばバイレックス)ガラス製品、およびその他の特に耐食性が高いと思われる特殊ガラス製品の製造に使用される。多孔性の高密度化されていない(「滑形れんが」)ソルコン耐火物もまた、工程中に生じるアルカリ性蒸気に対するソル

特表平4-502900 (3)

ス耐火性に比べて高くはないにしても、少なくとも同程度の、高密度化ジルコニア耐火物を提供することが極めて重要なことである。

発明の要旨

本発明は、ジルコニア耐火組成物であり、少なくとも約50重量パーセントのZrSiO₄と、該組成物にはばく一に分散した少なくとも約1重量パーセントの粒状のジルコニアとを含む耐火組成物を有する。

別の開示においては、本発明は、少なくとも約50重量パーセントの粒状のZrSiO₄と、少なくとも約1重量パーセントの粒状のジルコニアとの混合物である焼結可能な成分の焼結組成物を一定の形態に形成する工程と、該素地組成物形態物を一度して少なくとも約1400°Cの温度に加熱することにより該ジルコニア組成物を焼結する工程とを含む、熱衝撃抵抗に対する抵抗性の向上したジルコニア耐火物を製造する方法を含む。本発明はさらに該方法により形成される焼結耐火物形態物を含む。

さらには別の開示においては、本発明は、溶融ガラスまたはアルカリ窓ガラスとの接觸のため配置された焼結耐火組成物形態物を含むガラス浴融炉であり、該組成物は少なくとも約40重量パーセントのZrSiO₄と、該組成物にはばく一に分散した少なくとも約1重量パーセントの粒状のジルコニアとを有するガラス浴融炉を含む。

場合は0.9x10⁻⁶ J/m²/K² (C) はジルコニアの係数5.5x10⁻⁶ in/in/°Cに現れていて、この類似性が、非安定化ジルコニアの少なくともいくつかを正方晶形にとどめる理由であると思われる。ZrO₂が正方晶形から單斜晶形に転移するときの結晶成長は、ジルコニアと正方晶形のZrO₂との間の熱膨張における僅かな相違を相殺する以上のものであり、この正方晶形のZrO₂は単斜晶全体にわたって冷却中にZrO₂を圧縮下に保ち、その結果、單斜晶への転移を妨げると思われる。さらに、この非安定の正方晶形のZrO₂は、室温で切取られているが、例えば周囲のマトリックスがひび割れることにより応力が解消されると、單斜晶形へと転移し得るまたは転移するものと思われる。粒状の応力集中は「ひび割れ止め」として作用し、耐火物全体の熱衝撃抵抗に正の影響を与えるものと思われる。これは、実際には、耐火物体の応力を解放し、再加熱時の熱応力の下でのひび割れの伸張に対する抵抗力を高めると思われる。

本発明の耐火組成物は少なくとも約50重量パーセントのZrSiO₄と、該組成物全体にばく一に分散した少なくとも約1重量パーセントの粒状のジルコニアとを含む。好ましくは、ZrSiO₄はジルコニア粒状形である。最もしくは、耐火可燃組成物は約25重量パーセント以下に粒状のジルコニアを含む。また、本発明の耐火組成物は最もしくは、約75重量パーセント以上のジルコニア粒状形を含む。好ましくは、本発明の耐火組成物は約30重量パーセント以上のジルコニア粒状形と約10

コンの抵抗性を必要とする炉のタンク上部構造のガラスと接触しない部分において使用されている。

組合せを耐火物の熱衝撃抵抗性を高めるために使用すると、熟衝撃抵抗への抵抗性を高めることと、長期的な供給/廃棄（「廃棄」）への抵抗性を失わないこととのバランスをとることにより、最終許容サービスレベルが実現される。耐火性に関しては、組合せの含有量を増加すると、廃棄（stocking）による摩耗および損傷の可能性も増大することに注意する必要がある。

このような從来の、例えばガラスがライニングとして使用される高密度化ジルコニア耐火物において、熱衝撃による損傷の可能性を減らすためには、炉の運転に際して、例えば炉の加熱および冷却速度を徐々に緩めたり、加圧熱を使用するなどの方法により、炉の操作手順を悪化して操作および修正しなければならなかった。ガラス浴融炉のライニングを形成する従来の高密度化ジルコニア耐火物ブロックは、このような特別な注意を払ってもなお、炉の最初の加熱中にひび割れが生じることは稀ではなかった。このような炉は、数年間は連続運転を行うように意図されているので、比較的小さな熱衝撃による損傷さえも、最終的な摩耗（浸食／腐食）を加速したり、また早期に炉が運転停止する結果となり、炉の経済性に最大の悪影響となり得る。

熱衝撃抵抗を高める一方で、ガラス耐火性が、ガラス炉で適用されている現在の高密度化ジルコニア耐火組成物のガラ

技術問題の詳細な説明

比較的細粒のジルコニアを比較的少量添加することにより、ガラス耐火性を少なくとも即座に低下させずに、しかも比較的少ない追加費用で、高密度化ジルコニア耐火物の熱衝撃抵抗に対する抵抗性を著しくさらには大幅に向上升させることが可能であることが分かった。

熱衝撃抵抗に対する抵抗性がこのように向上するには、約1100°C以上に加熱すると、單斜晶形から正方晶形へと相変化が起こり、これに対応して熱衝撃損傷と膨脹量が変化するという、非安定化ジルコニアの独特な熱衝撃抵抗によるものと思われる。通常は、約1100°C未満に冷却されると、非安定化ジルコニアは正方晶形から單斜晶形へと再び転移し、この転移の間に膨張する。しかし、本発明においては、該組成物が約1100°C未満に冷却されても、非安定化ジルコニアのうちにくらかは正方晶形にトラップされた状態に留まることが分かった。X線分析により検査した1例の焼結サンプル組成物においては、存在する非安定化ジルコニアの25パーセント以上が、室温で正方晶形であることが分かった。

ジルコニアと单斜晶形のジルコニアとは熱衝撃特性（膨脹率および膨脹量）が実質的に異なるために、ジルコニア粒子は、冷却中の密度化ジルコニアマトリックスに高さの応力集中を形成する。これらジルコニア粒子は、転移および膨張を始めると、高密度化マトリックス全体にほど均一に分散される。正方晶形のZrO₂の熱膨脹係数5.5x10⁻⁶ in/in/°C (单斜晶形の

特許平4-502900 (4)

重量パーセント以下のジルコニア粒子を含む。必要に応じて、耐火組成物はさらにジルコン焼成の成長を促進する組成物、好ましくは、耐火組成物の約2重量パーセント以下を占める量のチタニアを含む。好ましくは、ZrSiO₄の大半は平均サイズ約10ミクロン以下のジルコン粒子として存在する。好ましくは、耐火組成物は、本質的にはジルコン、ジルコニア、および必要に応じてジルコン粒成長促進組成物からなる。

本発明によれば、素地形状物は、少なくとも約50重量パーセントのZrSiO₄を含む焼結可能成分を、少なくとも約1重量パーセントのジルコニアと、必要に応じてジルコン粒成長促進組成物、好ましくはチタニアと共に、すべて粒状で混合した組成物に形成される。組成物に応じて、これらの粒子は、1種類としては、強度の機械的ミキシングまたはスプレー乾燥により均一に混合され、充填状態で素地形状物へと形成されるか、または好ましくは、素地の強度を高めるため、総合剤および/または潤滑剤（例えば1重量パーセントのポリエチレングリコール溶媒と1/1質量パーセントのポリビニールアルコール乾燥粉末を水2に対して1の割合で溶解したもの）と結合させて、これらが形成方法に通常関連する技術を使用して、均圧押圧またはスリップキャスティングなどの従来の方法により素地形状物へと形成される。均圧押圧における基盤圧は、1換算としては約10,000 psi以上である。必要であれば、または所望であれば、結合剤および/または潤滑剤を用いた素地組成物は最後前に乾燥させる。素地組成物形状物は、

はるに耐摩耗性を維持するためだけではない。例えば、TiO₂のレベルは、複合化物のブリッピングの可能性が望ましくないところでは削除する必要がある。酸化鉄のレベルは、溶融ガラスの着色化が望ましくないところでは削除する必要がある。しかし、少量のTiO₂、代償的には1重量パーセントの約1/10に等しい量であれば、ジルコン粒子に対して粒成長および高密度化を促進する一方でブリッピングや着色を避けることができる容積以内であることが分かった。

ジルコン粒子やジルコニア粒子以外の焼結可能組成物または耐火組成物（ジルコン粒成長促進剤を含む）が存在する程度までは、本質的には高密度化ジルコンからなる現状の組成物に匹敵するレベルのガラス耐食性が、特に長期耐食性が維持されるのであれば、それらは耐火組成物の、1換算としては約10重量パーセント未満、好ましくは約5重量パーセント未満、そして好ましくは約3重量パーセント以下であるべきである。許容範囲内のこれら「他の」成分の量は、組成物の用途により、また費用や許容吸収率により異なることは明らかであろう。以下の例で示される例示的に評議な耐火組成物は、本質的には、ジルコン粒子形状（粉末または粉末およびグローブ）のZrSiO₄と、非安定化ジルコニア粒子とチタニア粒子とからなる。

ジルコンは、素地組成物においては、無反応または無反応心ジルコン、粒状ジルコン（ジルコンドロップ）、溶融ジルコン、またはこれらの組合せの粒子の形で含まれ得る。グロ

グルコンを焼結せしるほどに十分高い、そしてジルコンの熱分解を防ぐほどに十分低い温度に燃焼される。1換算としては、約1400°C以上であり、かつ約1650°C以下の温度に燃焼させる。分解せずに最大の高密度化と結合を得るには、約1500°Cと1600°Cの間が好適である。焼結後、焼結組成物の大さなブロック（代表的には約1～6立方フィート）は直接使用するか、またはダイヤモンドブレードまたはダイヤモンド砥石車により切削もしくは勢助して寸法調整を極めて、タンクのライニング、上部構造、前部などに使用される。

好ましくは、焼結可能な組成物においては、ZrSiO₄の半分以上は、平均粒子サイズが約10ミクロン以下のジルコンが占める。最も重要な焼結可能な組成物は、本質的には約75から99重量パーセントのZrSiO₄、1から23重量パーセントの粒状ジルコニア、および必要であれば約2重量パーセントまでのジルコン粒成長促進組成物からなる。本発明はさらに、上記の方法による焼結可能な耐火物形状物を含む。

別の局面においては、本発明に、溶融ガラスまたはアルカリ銀糸との接触のため配置された焼結耐火組成物形状物を含むガラス焼結炉を含む。ここで該耐火組成物は少なくとも約50重量パーセントのZrSiO₄と、該組成物全体にはほぼ均一に分散した約1重量パーセントの粒状ジルコニアとを含む。

多くのガラス熔融への適用において、特にカウ注塑法および特殊ガラスの製造において、ジルコン粒成長促進剤および耐火組成物中の不純物の存在は制御する必要があるが、これ

は好ましくは、同じまたは同等の組成物を適しく燃焼させた耐火物の荷重物（高密度化、部分高密度化または完全高密度化）から供給される。

ジルコン粉から露式粉碎した、約97重量パーセント以上のZrSiO₄で、中央粒子サイズ（セティグラフ分析に基づく10重量パーセント）約5ミクロン以下、表面積約2.11/g以上のジルコン粉末（乳白石グレードの酸化ジルコニア）がZrSiO₄の半分以上を占めることができると推察される。合金グレードも入手可能で、一定の使用に際しては受容されるが、少なくとも代表的に販売されている粒子サイズでは好ましくはない。ジルコン粉はTAM Ceramics, Niagara Falls, N.Y., Met Chemical Co., Eshway, NJ, 西ドイツのKreutz社、および英國のCokson社などの業者から入手可能である。

ジルコン粉末のための1換算としての粒子サイズ範囲は次の通りである。321メッシュ（44ミクロン）未満が少なくとも95重量パーセント、10ミクロン未満が72から95重量パーセント、5ミクロン未満が約から45重量パーセント、1ミクロン未満が約1から17重量パーセント。後の3つはセティグラフ分析による。以下の実施例では、少なくとも約97重量パーセントのZrSiO₄で、中央粒子サイズ（50重量パーセント）約4.7ミクロン、表面積約2.11～2.30 g²/gのジルコン粉末（乳白石グレード酸化ジルコニア）が使用された。

以下の各実施例において、ZrSiO₄は、ジルコン粉末、またはジルコン粉末と高密度化ジルコニアドロップ（粒状）との組

特表平4-502900 (5)

合物により供給される。しかし、 $ZrSiO_4$ はまた、完全に高密度化されていない、または非高密度化のジルコン粒団により、もしくは粒度ジルコンにより供給され得る。さらに、ジルニングロッギ（非高密度化および／またはどの程度の高密度化でもよい）もしくは滑滑ジルコンを、本発明の結成物の $ZrSiO_4$ の鉱物的性質として使用してもよいと思われる。少なくとも約10パーセント、好みくは少なくとも約15重量パーセントの上記グロッギまたは滑滑ジルコンを、約10ミクロン、尤ましくは約5ミクロン程度の粒子サイズに粉碎または他の方法で縮小して細片とし、ジルコン粉末に置換して空隙を充填し結合を促進させることが必要である。

ジルコンを必要とすると考えられる全ての過程において要求される耐食性を提供するためには、少なくとも約50重量パーセントの $ZrSiO_4$ を構成する高密度化ジルコンマトリックスが必要であると思われる。 $ZrSiO_4$ の含有量がこれより高いもの（少なくとも約75パーセント、1種類としては約85パーセント以上）が、必要な結合および低い通気孔率（約15パーセント未満）を提供して、少なくとも既存の高密度化ジルコン結成物と同等のガラス耐食性を確保するためには必要であると思われる。ジルコニア、チタニアおよびその他の必要なまたは許容されるセラミック化可能（corial; flable）成分／耐火物成分の正確な量は、かなりの程度、耐火組成物の最終用途に依存する。

ここで使用されるような表面安定化ジルコニアは、代表的に

上させることができる。しかし、この結果の結成物体は、大きなサイズのジルコニアおよびジルコン粒子の選択的ガラス形成性を持ち、その結果、石（すなわち、組成物からのジルコニアまたはジルコン粒子）を放出するという傾向がある。好みくは中央粒子サイズ（セディグラフティック分析によるジルコニアの50質量パーセント）が約5ミクロン以下の小さいサイズのものが、長期にわたる摩耗および最適な熱衝撃強度に対する抵抗性に対しては推奨される。粗粒度のジルコニアでは、凝結形成や分散性の懸念が認められた。ジルコニアの中央粒子サイズが約5から4ミクロンのとき、最高の比較結果が得られた。このようなサイズの表面安定化ジルコニアは、フランスのSEPR, Reisetat, TAH Ceramics, Niagara Falls, N.Y., Zirconia Sales, Atlanta, Georgia, 英国のMagnet ux Electro Corp.などから入手可能である。

ジルコニア粒子は、異地組成物に添加されるときの元素の形態においても、また本発明の耐熱耐火組成物においても、一般的に該当である。これらは主に粉砕後もほとんど同量で存在した。焼成された耐火物においては、ジルコニアは固溶体にはならない。またガラス状の相に覆われることもない。むしろ、ジルコン粒団マトリックス中の間隙に出頭する。

以下の例において、X線回折分析により、準安定正方晶形のジルコニアが焼結耐火物中に存在することが確認された。ジルコニアを安定化させる酸化物が存在しなかつたため、または少なくともジルコニアを二次正方晶形に安定化するに

は ZrO_2 を約1.5から2パーセントと、水および揮発性物質を含むその他の成分を約1から2パーセント含む市販の母材製品を含む。 $ZrSiO_4$ はまた、 SiO_2 および Al_2O_3 の形の複数汚染物質を含むことが多い。これらはポールミルライニング、および／または天然に存在するジルコン砂から必要な細粒子サイズに粉碎するためには使用する粉碎機器から生じる。加熱中または加熱を繰り返すと共に安定化形態へ転移する安定化ジルコニア、または非安定化および安定化ジルコニアの混合物を使用することにより、熱衝撃強度に対する抵抗性もまた向上し得る。ジルコニアは、ジルコニアと結晶格子結合するマグネシア、カルシアまたはイットリアなどの媒体により「化学的」に安定化され得る。これは、ジルコンマトリックス中の正方晶形のジルコニアをトランプして機械的に圧縮することにより非効率において造成される準安定とは異なる。このように化学的に安定化したジルコニアは、通常は加熱後または無オーバルを振り返した後、再安定化形態へ転移するであろう。しかし、完全に非安定化したとみなされるジルコニアを使用することにより、「摩崖（stoning）」および費用を最小限にするために、ジルコニアの量を最小限にする一方で、熱衝撃強度に対する抵抗性は最高に向う。

熱衝撃強度に対する抵抗性の向上はさるに、少なくともある程度まではジルコニア粒子のサイズに関係しているようになる。例えば約50メッシュまでの粗いジルコニア粒子を使用して、不均一性を増加させることにより熱衝撃強度を向上する。

十分な量においては存在しなかったため、存在する正方晶形のジルコニアは準安定であることが確かめられた。準安定な二次正方晶形は、マイクロプローブ分析装置電子顕微鏡技術を使用することにより識別されるであろうと思われる。この技術では、正々のジルコニア粒子の化学組成を分析して、粒子の周りにジルコニア安定化物が存在するかどうかを確認することができる。その他の方法を用いることも可能である、また可能となるであろう。

粒子サイズのさらには小さいジルコニア（中央粒子サイズ2から4ミクロン）は、全有ジルコニアの量に対して最適の耐熱強度分布を提供するように見える。また、ジルコンマトリックスは、多数のこのよろな小セイズの粒子の膨脹に対して十分な抵抗力を有し得、従って粒子のさらに大きな割合を準安定正方晶形にトランプする。また小サイズの粒子は融融率を下げる役割を果たすよう見える。ジルコニアは焼成1パーセントのチタニアを含む組成物においてジルコン粒成長の促進を幾分抑制するよう見えた。耐火組成物の密度の増加（充孔率の低下）は、特に TiO_2 の含有量が最高率1パーセントより少ないとき、いくらかのジルコニア（10パーセント未満、約5パーセントが最高）を添加すると顯著であった。これは、ジルコニアの組成成分がジルコンの気孔を充填することにより起こる物理現象であると思われる。

既述のように、 CaO 、 Y_2O_3 、 MgO などのジルコニア安定化物は必要ではないが、ジルコニアを有意に安定化させるた

特表平4-502900 (B)

めにはある権利を用意し得る。併しましては、本発明の耐火性成物は非安定化ジルコニアを使用し、ジルコニア安定化剤の量は、組成物中に存する非安定化ジルコニアを安定化させるのに十分な量とはしない。溶融ガラスおよび/またはスラグとの反応性が高いとされるカーバイドやその他の化合物もまた使用すべきではない。

本組成物の最高密度を得るためにテクニアの最高量としては、100パーセントのZrSiO₄に対してTiO₂を約1重量パーセントの割合とするのが好適である。ブリッケーリングが問題となる適用においては、100質量パーセントのZrSiO₄に対してTiO₂を1重量パーセントの約15分の1を最大の割合とするのが好適である。焼結後に残るTiO₂は、代表的には、チタニア粒子および/または高密度化ジルコンの間隔に沈殿した金銀ナクルカムとしてあらわなる。

粗粒グレードのチタニア、約10パーセントのTiO₂で、中央粒子サイズ（セディグラフ分析に基づく50質量パーセント）約5ミクロンが採用される。これらは、TAX Corrosion, Titania plus Pigment Corp., New York, N.Y.などから入手可能である。以下の実施例では、中央粒子サイズ（50質量パーセント）約1.8ミクロンから約2.8ミクロンの粗粒グレードチタニアを使用し、これが現在のところ好適である。溶融グレードのチタニアは入手可能であるが、代表的に市販されている製品では、少なくともサイズにおいて望ましくないと想われる。

本発明の耐火性成物の主要な用途は、ガラス窯業において、

である。通気孔率（見掛け空孔率）は改訂ASTM C-26-74に従って測定される。すなわち1立方インチのサンプルを2時間、水中で溶解する。全空孔率は、液体上の密度と水の密度に基づいて計算した。放熱率（MOR）はASTM C-183-74に従って測定される。

熱衝撃抵抗性は、約1×1×3インチ（約2.5×2.5×7.6cm）の椎体棒を、室温の鋼板上、および約1150°C、1250°Cまたは1400°Cの温度まで予熱した炉内の耐火レンガ上にそれぞれ直接受けられた位置の間に、15分の間隔で配置させる（すなわち炉内で1分、次に鋼板上で15分、また次に炉内に戻す）ことにより決定される。いかなるサイクルのいかなる時でも100パーセント以上の熱衝撃が生じると、そのサンプルは熱衝撃試験に不合格とみなされる。サンプルが分離せずに割れ目が生じたときは、この試験の目的にとては不合格とはならない。炉内のアッパチャックは耐えたが、炉からの除外には耐え得なかったサンプルは半サイクル合格とされる。冷却中に不合格となったサンプルもまた半サイクル合格とされる。炉へ戻ることができたサンプルは全サイクル合格とされる。

ガラス侵食性的評点は、タイプB（長時間）ガラスおよびその他のタイプのガラスに対してはASTM C-621（改訂）に従って測定される。この試験によれば、約1×1×6cmの耐火物サンプルを、熔融ガラスの浴槽に約1.25cmの深さに5日間浸漬する。この期間が過ぎると、サンプルを取り出し、研

磨内部タイミング、前床の記分チャップル、およびその他のガラスまたはスラグ、特に長時間（タイプB）、キウ酸鉄、およびその他の特定の特殊ガラスなど特に耐食性の高いガラスに直接接触する部分に使用される。また、外部（橿強または完全のため）タイミングとして、またその他の部品および/または炉の部分、例えば、炉の上部構造や投入口に適用してもよい。これらは通常はガラス/スラグに直接接触はしないが、熱のタンクからの高アルカリ蒸気に露出される恐れがある。さらに、炉の侵食性の低いガラスの製造において、また侵食性の高い物質または高アルカリ蒸気に対する耐性が必要な部分にも使用してもよい。

以下の表I、表Vおよび表Xに、ジルコニアを含む高密度化ジルコン耐火性成物を15例、比較例としてそれぞれジルコニアを含まない既存の組成物およびBと共に開示している。これら15例の組成物は例示的なものであり、本発明の範囲を制限するように意図されたものではない。一般に、それぞれの耐火物は、ジルコン、ジルコニアおよびチタニア粒子を、ボリエチレングリコールおよびポリビニールアルコールと混合し、振動させて混合物を予め正確した後、均勻押圧する。素地ブロックは約1500°Cから1800°Cの温度へと焼成される。一般的に、表Iと表Vの組成物を灰に焼成し、表Xの組成物は別に焼成した。

さらに、各種組成物の重要な物理特性のいくつかを表に示している。密度はASTM C-20-64に従って測定されたかさ密度

割りして、それぞれ半分のサンプルの復食/腐食による熱衝撃失の深さ（「カット」）を採用ガラス/空気の接觸面において測定する。1つのサンプルの平均カットを選定して標準とする。選定された平均カット对その他の各サンプルのカットの割合に100を掛けたものが、選定サンプルに関するその他の各サンプルの評点である。この方法において、評点が100未満のときは、選定標準より侵食損失が大きく、また評点が100を超えるときは、選定標準より侵食損失が小さいことを示す。表Iと表Vの実施例9のホウ酸鉄ガラス復食の評点は比較組成物Bに相関している。比較組成物AおよびBは、それぞれ長時間および本り強度ガラスに対してガラス侵食評点100が割り当てられた。

このタイプの個々のサンプル試験は、サンプル自体が変形により、また試験条件をそのまま再現することが困難であるため、單に一般的に例示的なものである。さらに、これらは單に短期間の耐食性を示すものである。組成物の長期にわたるガラス耐食性はジルコン含質量にもっと直接に関係することが明かとなるかも知れない。従って、ZrSiO₄の含有量が最大で熱衝撃損傷に対する抵抗性を向上させる、または必要な熱衝撃損傷に対する抵抗性を提供する組成物が特徴とされる。

各組成物の、少なくとも2つの約1×4.5×2.5インチのブロックを用意した。上記に述べた各試験に對して、同じブロックから2つのサンプル片が取られた。2つのサンプルの平

特表平4-502900(ア)

測定が、かさ密度(「平均密度」)、見掛け気孔(透気孔率)(「平均見掛け気孔率」)およびMOR(「平均MOR」)として提示されている。「熱衝擊抵抗性サイルク」と「ダラス耐食性評点」に対しては、少なくとも2つの見本の平均を示す値を提示している。含まれるサンプル数が多くなるため、すべてのサンプルについてすべての試験を行ったわけではない。以下の表においては、試験を行わなかったものは＊印で示している。

以下の表において、気孔率以外は、すべての表示パーセントは重量パーセントである。

表題記入～7(表1)

本質的には、すべてが粒状の、ジルコン(ジルコン粉末、またはジルコン粉末とジルコンログ)と、均一の質量比(約100:1)のテクニアと、可燃性の安定化(無鉛品系)ジルコニア(0から15パーセント)とあるなるセラミック化可燃性成分の混金物から、高密度ジルコン耐火組成物を開発した。これらセラミック化可燃性成分の重量による比率を表1に示す。

表1組成物の代表的な化学を表1～1に示すが、約97重量パーセント以上がZrSiO₄、約1重量パーセントがTiO₂、そして残り(約2パーセント未満)はその他のセラミック成分、主に金屈チタニウム、遊離SiO₂とAl₂O₃、およびその他の金属酸化物である。ZrSiO₄およびTiO₂は、実験例1～7において

はジルコニア添加量はほぼ比較して減少すると思われる。それで、焼結後の実験例1～7のZrSiO₄は、それぞれ約11から12パーセントの範囲であった。ZrSiO₄の含有量は、代表的には、組成物の内の成分を識別および定量する標準的な差分分析により決定される。

(以下余白)

表1

ジルコン(TiO ₂ なし)								
サンプル	1	2	3	4	5	6	7	
ジルコン粉末, %	89.1	84.6	80.2	75.7	71.3	66.0	49.8	24.75
アルミニウム(チタニア), %	10	9.5	9.0	8.8	8.0	7.5	—	—
TiO ₂ , %	—	—	—	—	—	—	—	—
ZrO ₂ , % (24)	—	—	—	—	—	—	—	—
密度, g/cm ³	2.71	2.70	2.66	2.50	2.54	2.68	—	—
SiO ₂ /%	6.37	6.32	6.23	6.13	6.07	3.39	—	—
遊離孔率, %	—	—	—	—	—	—	—	—
全孔率, %	—	—	—	—	—	—	—	—
SiO ₂ (重晶石)%, 24	15000	24000	12300	30100	9600	22900	—	—
熱衝撃抵抗性								
アーチル 32 + 1230°C	0	10	20+	20+	20+	0	*	*
アーチル 32 + 1230°C	0	—	20+	20+	20+	*	*	*
アーチル 32 + 1400°C	0	0	—	11	18.5	20+	*	*
ガラス割合%								
表面ガラス/1500°C, 5時間	—	—	—	—	—	—	—	—
評点	200	100	97	95	95	115	—	—

* 游離孔率
(アーチル32+チタニアの最終ガラス中ガラス中のシリカ)

表2

ジルコニア 91%	91%					
	21	22	23	24	25	26
ZrO ₂	87.6%	87.6%	87.6%	87.6%	87.6%	87.6%
SiO ₂	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—
TiO ₂	—	—	—	—	—	—
CaO	—	—	—	—	—	—
MgO	—	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—
SiO ₂	—	—	—	—	—	—
Y ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—
CaO	—	—	—	—	—	—
MgO	—	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—
SiO ₂	—	—	—	—	—	—
ZrO ₂	99.3	98.0	99.6	98.5	98.5	99.3

1 テーパル分析

2 XRD 分析

特表平4-502900 (8)

比較組成物Aおよび実施例1～7の各々で使用するジルコニア粉末C4の化学と粒子サイズ分布を表IVに示す。使用する粗粒のジルコングロッケ (TiO_2 を含む) の化学と粒子サイズ分布もそれぞれ表VとVIに示す。

僅か8重量パーセントの非安定化ジルコニアを添加することにより、熱衝撃損傷に対する抵抗性が著しく向上した(実施例1では 1150°C で平均10サイクルに対し比較組成物Aでは0サイクル)。5重量パーセント未満の非安定化ジルコニアを用いた組成物に対しては試験データはないが、わずか6パーセントのジルコニアを添加したとき 1150°C および 1250°C での熱衝撃サイクルが増加したこと、およびわずか10パーセントのジルコニアを添加するとさらに増加したことから、6パーセント未満のジルコニアを適用することにより、さらには僅か約1パーセントのままで非安定ジルコニアを適用することにより、これらの組成物において、低い温度(1140°C 以下)における熱衝撃損傷に対する抵抗性が顕著に向上し得ることが強く示唆される。

データは、組成物の各々を純に代表するものではなく、限定的であり率に一般的なものではあるが、表Iの比較組成物Aと実施例1～6の長時間ガラス耐食性は、少なくともこれら短時間の長時間ガラス耐食試験が示す限り、一般的に互いに匹敵し得ると判断される。

このように從来の組成物の優れた長時間ガラス耐食性を保持していることに加えて、表Iの組成物の別の利点は、これ

表III
ジルコングロッケ (TiO_2 を含む)
代表的粒子サイズ分布

	重量%
TiO_2	98.0
TiO_2	2.0
Other	2.0

表IV
ジルコングロッケ (TiO_2 を含む)
代表的粒子サイズ分布

91% パーティクル番号	スワッシュヒヤク重量%
70	40
100	60
150	70
200	80
225	85
~325	100

るの組成物もまた市販の原材料および既成窯業物から直接調製することが可能であり、混合、形成および焼成前に粒子のサイズ調整を行うだけでよいということである。

表Iの組成物は、長時間ガラスファイバーと特定の特殊ガラス系のシングルの露出した内部ライニング(溶融領域)、等および床底の、摩擦度の高い場所において最も有用であると思われる。これらの部分は炉の露出内部領域の約15パーセントを占める。約10パーセントの非安定化ジルコニアと約10パーセント(20パーセント以上)の TiO_2 を含有する組成物2が開発時点では近畿である。この組成物は、低い気化率で酸素、熱衝撃損傷に対する抵抗性(1150°C および 1250°C で20サイクル)を示すと共に、ジルコニア含有量が少ないので費用および摩擦(stoning)の可能性を減少させる。

実施例8および9

表Vは、 TiO_2 のアリストクリングの可能性が問題となる恐れのある場合に、テクニカル「含有しない」ジルコングルコニアに非安定化ジルコニアを添加したときの結果を示している。

表Vの組成物8と実施例8および9は、表Iの組成物Aおよび実施例1～7と同様の方法で、表Vに示した異なった成分を使用して製造した。過量でテクニカルは対して $TiSiO_4$ が1000という過度な比率は期待された。化学組成と、使用したメッシュの細かいおよび粗いグロッケの代表的な粒子サイズ分布とを、それぞれ表VとVIおよび表VIとVIIに示す。

表V
ジルコニア (TiO_2 は含まない)

	8	9	9
ジルコングルコニア %	84.9	79.9	74.9
粗粒 グロッケ (700 mesh) %	30	20	20
粗粒 グロッケ (TiO_2 なし) %	3	3	3
TiO_2 %	.2	.2	.2
ZrO_2 % (25)	0	5	30
重火候 1,200/220	248	267	262
cm ² /cc	3.92	4.26	4.20
直火孔隙率 %	9.0	4.7	9.2
全孔隙率 %	24.0	7.8	20.0
MCR (重火候) Pci	6200	20200	4900
熱衝撃強度			
741クル 80° - 1150°C	0	30	20
747クル 80° - 1250°C	0	1.5	20
747クル 80° - 1400°C	0	*	*
フラン入耐荷重			
長時間ガラス, 1500°C 5時間	96	108	113
評定			
本格強度ガラス, 1500°C 5時間	100	*	140
計上			

特許平4-502900 (9)

組成物Bの代表的な化学を表VIに示す。これはまた使用したグローブの化学である。ここでも、焼結組成物AおよびBの T_{10} および T_{50} 含有量は、一般的には実施例8および9のジルコニアの添加量に比例して減少するものとおもわれる。

ここでも、わずか5パーセントの非安定化（無鉛系）ジルコニアを添加するだけで、ベースラインの結果の比較組成物Bを起える熱衝撃損傷に対する抵抗性の向上が観察にみられる。これはジルコニア含有量を10パーセントに増加することによりさらには向上した。組成物B、組成物A、およびジルコニアを約10パーセントまで（ T_{10} は約30パーセント以上）含む組成物9の融解ガラス耐食性点は、ここでも少なくとも短期間の投食に対しては、表Iの比較組成物Aおよび実施例1～6の評価に匹敵し得るものと判断された。比較組成物Bおよび実施例組成物9については、キク陸地堆ガラス耐食性も表示している。組成物9は比較組成物Bに比較して僅めて優れた性能を示した。実施例9のサンプルについては投食試験は行われなかった。しかし、気孔率が低く、ジルコニア含有量が少なく、また密度が高いため、実施例8のキク陸地堆ガラス耐食性点は、実施例9の評価より高くなっているとしても、これに匹敵するものと思われる。この結果は開拓現象によりもたらされたもので、この結果、実施例9（および実施例8）の組成物の密度は高くなり、また気孔率（全気孔率）は減少する。さらに、実施例9は、試験サンプルのうち、組

表 VI

T_{10} , T_{50} (zirconia, TiO₂を含まない)

代表的粒子サイズ分布

	重量%
TiO_2	98.8
ZrO_2	1.2
オーバー	2.0

表 VII

T_{10} , T_{50} (ZrO₂, TiO₂を含まない)

代表的粒子サイズ分布

ダイヤモンド番号	スクリーン上の累積重量%
70	50
100	70
150	80
200	90
325	95
-325	100

表 VIII

T_{10} , T_{50} (ZrO₂, TiO₂を含まない)

代表的粒子サイズ分布

ダイヤモンド番号	スクリーン上の累積重量%
20	85
30	88
25	85
70	98
100	100

著な摩擦（steels）（キク陸地堆試験のみ）を示さない唯一のものであり、これは極めて重要なことである。

表IVの組成物はまたキク陸地堆ガラスおよび特定の特殊ガラス炉タンク内の熔融銀液における露出内部ライニング（ガラスおよび/またはステンレスと直接接触）の大部分、および前床燃焼において最も有用であると思われる。これらの部分は炉の露出内部ライニングの約75パーセントを占める。これらの組成物は、上部構造および上部投入口などのガラスと持続的にまたは定期的に接触することのない領域において使用してもよい。

実施例10～15

表IXは、好適な20パーセントのジルコニアと1パーセントのチタニアを含む高密度ジルコニア組成物の焼結可能成分および物理特性を示し、またジルコニア厚焼粒子サイズの変化が密度および熱衝撃損傷に対する抵抗性に及ぼす効果を提示している。サンプルは既述および表Vのサンプルと同じ方法で、実施例2の比率を用いて調製した。

（以下余白）

表 IX

ジルコニア (TiO₂を含む) + 10% ZrO₂

サンプル	10	11	12	13	14	15
ジルコニア	21	22	23	24	23	24
平均粒子サイズ, μ	1.23	1.0	2.2	3.8	5.6	6
密度, g/cm^3	3	4.2	3	2.3	1.5	4.2
密度, $260/cm^3$	269	266	263	262	259	256
気孔率, %	4.21	4.26	4.24	4.20	4.15	4.10
全気孔率, %	3.2	1.7	4.1	5.8	9.2	11.6
気孔率, %	7.5	8.5	8.9	9.9	20.9	12
PSR, (%満), 260	31000	31500	32000	31600	32600	3200
熱衝撃抵抗性						
マグネシウム、 $2150^{\circ}C$ 10	20+	20+	20+	20+	20+	0
熱衝撃強度割れ率 (%)	高	高	高	高	高	高

第1頁の続き

②発明者 マクガリー, テヤールズ ニコラス アメリカ合衆国 ウエスト バージニア 26201 パワハノン
③発明者 マエ, シルビー フランス共和国 フレネ 94260 アレー マンサール 5

特表平4-502900

【公報復別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成9年(1997)12月9日

【公表番号】特表平4-502900

【公表日】平成4年(1992)5月28日

【年通号数】

【出願番号】特賛平2-512555

【国際特許分類第6版】

C04B 35/16

C03B 5/43

[F I]

C04B 35/16 B 8924-4G

C03B 5/43 9260-4G

各種権利書

特表平4-502900

新規性実質：はい

実用的新規性：

実用的新規性に該当しないときは

補正をすべき

本件との関係：存続出版ノ

住所：アメリカ合衆国 ケンタッキー 40201

ルバービル、ウェスト・リー・ストリート 1600

名前：マーク・T・フランクリン・ローガン・シモン

3. 代理人

会社：モリス・A・大野商事有限会社(東京都千代田区一丁目六番二号)

代表者：モリス・A・大野

会員登録番号：(7628) 会員登録番号：(7628)

住所：(大阪) モーリス・A・大野商事有限会社(大阪市北区天王寺中町二丁目九番二号)

4. 国別の名前

日本語

5. 補正の内容

請求式の誤りを訂正してお手数をおかけします。

請求の範囲

1. 以下の工程を包含する方法により製造される、熱可塑性樹脂に対する低空は
の向上した耐ガラス温度性を有する高密度化ジルコン化合物：

粒子状の比率で約60%を含む、(1)～(4)を組合せたジルコン化合物
と高密度バーコン～35重量パーセントのジルコンアンド、(1)～(4)を含むジルコンは
その以上のジルコンを含む程度が少ないなり、該複合可能な複合化合はとしてジル
コンとも0.10重量パーセントのシリカを含む。該複合化合を一定の形状に形成す
る工程：および

該複合化合少なくとも0.10重量パーセントのジルコンの量に充分な時間加熱してジル
コンを活性化する工程。

2. 以下の工程を包含する方法により製造をとら、熱可塑性樹脂に対する低空はの
向上した耐ガラス温度性を有する高密度化ジルコン化合物：

粒子状の複合された複数の高密度化ジルコン化合物であつて、該複合された複合は可
能性分子、4倍的にアモニウムイオンを充満させたもの。該ジルコンはジルコンヘリ
クチ化度がジルコニア化子と、(1)～(4)を組合せたジルコンアンドの各
相を活性化せしめ、ジルコンアンドジルコニアは子の半永久は子アノダより大きさ
や形状をライドを有する。該複合物を一定の形状に形成する工程：および
該複合化合少なくとも0.10重量パーセントのジルコンの量に充分な時間加熱してジル
コンを活性化する工程。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.